



UNIwersytet
Opolski

INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA
I BIOTECHNOLOGII

ul. Kominka 6, 6a ; 45-032 Opole
tel. +48 77 401 60 50
fax. +48 77 401 60 51
iisib@uni.opole.pl

Dr hab. Małgorzata Rajfur, prof. UO
Instytut Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Wydział Przyrodniczo-Techniczny
Uniwersytet Opolski
ul. Kard. B. Kominka 6
45-032 Opole
Email: mrajfur@o2.pl (rajfur@uni.opole.pl)

**Recenzja rozprawy doktorskiej Mgr inż. Krzysztofa RAJCZYKOWSKIEGO
pt. „Wpływ zewnętrznego pola elektromagnetycznego na procesy adsorpcji niklu,
kadmu oraz miedzi na powierzchni węgla aktywnego”**

1. Podstawy formalne sporządzenia recenzji

Recenzja została przygotowana w związku z decyzją, z dnia 12.07.2019 roku Rady Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej. O decyzji powołującej mnie na recenzenta w przewodzie doktorskim mgr inż. Krzysztofa RAJCZYKOWSKIEGO zostałam poinformowana przez Prodziekana Wydziału ds. Nauki i Organizacji, dr hab. inż. Joannę Kalkę, prof. PŚ., w piśmie z dnia 21.08.2018 r. Podstawą opracowania recenzji był przesłany na mój adres wydrukowany egzemplarz pracy.

2. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Krzysztofa RAJCZYKOWSKIEGO przygotowana na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej, której promotorem jest dr hab. inż. Krzysztof LOSKA.

Rozprawa obejmuje 171 stron. Podzielona jest na 8 głównych rozdziałów, z czego ostatni stanowi spis 157 pozycji literaturowych (m.in. artykułów i rozdziałów w monografiach). Pracę uzupełniają streszczenia w języku polskim i angielskim oraz spisy tabel, rysunków i symboli.

3. Charakterystyka i ocena rozprawy doktorskiej

3.1. Ocena celowości podjęcia tematu badawczego

Podstawowym problemem z jakimi mierzy się dzisiejszy świat jest zanieczyszczenie środowiska różnego rodzaju związkami antropogennymi m.in. wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi i metalami ciężkimi. Dlatego też podjęty temat badawczy choć nie jest nowy, to jednak wciąż aktualny i w ostatnich latach wyraźnie zyskuje na znaczeniu.

Metale ciężkie są deponowane do środowiska różnymi drogami. Jednym z podstawowych ich źródeł są ścieki przemysłowe, powstające na terenie zakładów zajmujących się wydobyciem, oczyszczaniem czy też przeróbką różnego rodzaju metali i ich związków. Ponadto, istotny wpływ na kształtowanie poziomu światowego zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi mają procesy spalania paliw kopalnych oraz powszechne stosowanie nawozów w rolnictwie.

Ze względu na wysoką toksyczność metali ciężkich w stosunku do organizmów żywych i ich kumulowanie się w łańcuchu troficznym podejmowane są działania zmierzające do modyfikowania wydajności różnych metod usuwania metali z roztworów wodnych, ponieważ właśnie w formie rozpuszczonej w wodzie najłatwiej migrują one w środowisku. Jedną z często stosowanych metod usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych jest proces adsorpcji. Popularność procesów sorpcyjnych wiąże się przede wszystkim z niskimi kosztami, przyjaznością dla środowiska a także relatywnie prostym prowadzeniem procesu. Dlatego też w literaturze przedmiotu spotkać można wiele opracowań, skupiających się na próbach poprawy skuteczności procesów sorpcyjnych. Większość z nich dotyczy chemicznych modyfikacji adsorbentów, lub też zwiększania temperatury procesu, jednakże rozwiązania takie są często dość kosztowne, a ponadto, prowadzą do powstawania dodatkowych ilości odpadów.

W związku w powyższym mgr inż. Krzysztof Rajczykowski podjął próbę modyfikacji procesów adsorpcji przy pomocy silnego pola elektromagnetycznego. Podstawową zaletą tego rodzaju modyfikacji jest jej nieinwazyjny charakter, gdyż nie wymaga ona wprowadzania żadnych dodatkowych substancji do układu reakcyjnego, nie wpływając tym samym na podstawowe parametry procesu, oraz nie niosąc ryzyka powstawania niechcianych produktów ubocznych takiej modyfikacji.

Doktorant w pracy przyjął hipotezę, że skuteczność procesów adsorpcji wybranych metali ciężkich może być skutecznie zwiększana, przez prowadzenie procesu w silnym,

zewnętrznym polu elektromagnetycznym, a występujące zależności pomiędzy skutecznością tejże modyfikacji a poszczególnymi parametrami procesu da się opisać w sposób ilościowy i jakościowy.

Postawiona w pracy hipoteza została udowodniona w wyniku realizacji jasno sformułowanego celu badań. Przedmiotem badań rozprawy doktorskiej jest ocena wpływu zewnętrznego pola elektromagnetycznego na procesy adsorpcji niklu, kadmu oraz miedzi na powierzchni węgla aktywnego. Uważam, że prezentowane w pracy doktorskiej wyniki badań mają znaczenie praktyczne oraz wnoszą nowe elementy wiedzy dotyczącej procesów adsorpcji metali ciężkich na powierzchni węgla aktywnego. W przyszłości badania te mogą w istotny sposób przyczynić się do rozwoju nowych, przyjaznych dla środowiska technik oczyszczania różnego rodzaju ścieków, czy też wód procesowych.

Biorąc pod uwagę powyższe uznaję, że podjęta przez mgr inż. Krzysztofa Rajczykowskiego tematyka badawcza jest aktualna i spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim. Odpowiada ona dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych.

3.2. Ocena i analiza merytoryczna pracy

Recenzowany tekst ma formę rozprawy A4, składającej się ze 171 stron. Tekst podzielony jest na 8 rozdziałów, które można podzielić na dwie zasadnicze grupy: część teoretyczno-przeglądową zawierającą *Wprowadzenie* oraz rozdziały *Części literaturowej* (rozdziały od 1.1. do 1.7.) oraz część badawczą w skład, której wchodzi *Cel badań oraz hipoteza badawcza*, rozdziały *Części eksperymentalnej* (od 3 do 7) oraz *Literatura*. W osobnych rozdziałach początkowych Doktorant przedstawił spisy tabel i rysunków oraz wykaz stosowanych w pracy symboli i skrótów. W pracy zostało zamieszczone również streszczenie przeprowadzonych badań w języku polskim i angielskim.

Układ pracy jest logiczny, a kolejność rozdziałów właściwa. Sugeruję jednak zamieszczanie streszczeń w języku polskim i angielskim oraz spisów tabel i rysunków (rycin) na końcu pracy. Struktura pracy jest zrównoważona i dobrze dostosowana do wyznaczonych celów badawczych. Praca wykonana jest starannie, z niewielkimi uchybieniami edytorskimi np. Autor w swojej polskojęzycznej rozprawie zacytował ryciny z artykułów anglojęzycznych np. ryc. 47-49. W mojej ocenie, nic nie stało na przeszkodzie, aby wyniki badań przedstawić na wykresach w języku polskim. Odnośniki do cytowanych źródeł literaturowych są stosowane w tekście prawidłowo.

Tekst pracy doktorskiej jest komunikatywny, pisany dobrą polszczyzną. Zdarzają się jednak błędy językowe m.in. Autor stosuje zamiennie termin metal ciężki i związek chemiczny co uważam za błędne (metal ciężki to pierwiastek chemiczny). Treść pracy w pełni odpowiada tematowi określoneemu w tytule. Sposób realizacji pracy dowodzi, że Autor posiadał ugruntowaną wiedzę w zakresie procesów adsorpcji metali ciężkich na węglu aktywnym.

Graficzna ilustracja wyników badań jest bogata. Formy stosowanej grafiki są dobrze dobrane do prezentowanych zagadnień i wyników. Wyniki badań prezentowane są głównie w formie wykresów, fotografii i zestawień tabelarycznych. Niektóre z prezentowanych w pracy rysunków mają opisy w języku angielskim np. ryc. 4, 47-49. Brak opisów osi Y na rysunkach 27 i 28. Brak informacji czy ryciny 1-3 są autorskimi rysunkami Doktoranta czy też pochodzą z innych źródeł (wówczas powinny być one podane).

Wykaz źródeł piśmiennictwa liczy aż 157 pozycji wydawniczych. Większość to artykuły i książki opublikowane w ostatnich kilku latach w renomowanych wydawnictwach zagranicznych. Wykaz ten świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu Autora w literaturze przedmiotu, także w odniesieniu do literatury najnowszej (z ostatnich dziesięciu lat). Merytoryczna zawartość pracy doktorskiej dowodzi, że Doktorant nie tylko zacytował, ale i przeczytał publikacje wykazane w spisie literatury. Ujęte w spisie publikacje Autora potwierdzają, że część wyników badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej zostały już rozpowszechnione w literaturze naukowej.

Pierwsza część składowa pracy tj. przegląd literatury rozpoczyna się od rozdziału zatytułowanego *Wprowadzenie*. Jest to krótki rozdział, w którym Autor wprowadza czytelnika w zagadnienia podejmowanego tematu i uzasadnia celowość podjęcia badań.

W rozdziałach 1.1 i 1.2. *Części literaturowej* Doktorant dokonuje charakterystyki metali ciężkich, ich głównych źródeł emisji do środowiska, wpływu na organizmy żywe oraz metod ich usuwania ze ścieków. Rozdział ten mógłby być poszerzony o dane liczbowe dotyczące ilości wprowadzanych metali ciężkich do środowiska przez poszczególne gałęzie przemysłu. Autor jedynie krótko omawia metody usuwania metali ciężkich ze ścieków nie porównując wydajności tych metod.

W rozdziale 1.3 i 1.4. *Części literaturowej* Doktorant omawia procesy adsorpcji m.in. na węglach aktywnych, wybrane metody ich modyfikacji oraz podstawowe grupy adsorbentów. Biorąc pod uwagę bogatą literaturę na ten temat rozdział *Wybrane metody modyfikacji procesu adsorpcji* powinien być poszerzony o informacje (dane liczbowe) na temat wpływu wybranych modyfikacji na wydajność sorpcji metali ciężkich na węglach

aktywnych. Doktorant nie dokonał również porównania wydajności sorpcji wybranych metali ciężkich na węglach aktywnych po procesie modyfikacji i innych sorbentach np. sorbentach naturalnych (glony, młóto browarniane i skorupki jaj) czy hydrożelu chitozanowym. Proszę o odniesienie się Doktoranta do tego zagadnienia.

W ostatnim rozdziale tej części pracy wyjaśnione zostało pojęcie pola elektromagnetycznego oraz jego źródła jak również Doktorant omówił zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego i magnetycznego w procesach inżynierii chemicznej i inżynierii środowiska oraz przedstawił mechanizmy oddziaływania pola magnetycznego na roztwory wodne.

Przechodząc do sformułowania hipotezy badawczej Autor powinien krótko podsumować informacje zawarte w *Części literaturowej* podkreślając zasadność prowadzenia badań dotyczących wpływu zewnętrznego pola elektromagnetycznego na procesy adsorpcji metali ciężkich na powierzchni węgla aktywnego.

Formułując hipotezę badawczą Autor rozprawy założył, że skuteczność procesów adsorpcji wybranych metali ciężkich (Ni, Cu i Cd) może być efektywnie zwiększana, przez prowadzenie procesu w silnym, zewnętrznym polu elektromagnetycznym, a występujące zależności pomiędzy skutecznością tejże modyfikacji a poszczególnymi parametrami procesu da się opisać w sposób ilościowy i jakościowy. Do tak zarysowanej hipotezy skonstruowano adekwatny program badawczy, wyznaczając cele i zadania etapowe.

W pierwszym etapie realizacji merytorycznego zakresu badań Doktorant przedstawił materiały m.in. stosowane adsorbenty, aparaturę oraz szczegółową metodykę badań. W trakcie badań używano dwóch rodzajów węgla aktywnego jako adsorbentów dla badanych metali. Pierwszym z nich był komercyjnie dostępny węgiel aktywny Activsorb 109 firmy *Biowin*, stosowany przede wszystkim w branży spożywczej i gorzelniczej. Węgiel ten uzyskiwany jest w procesie karbonizacji i aktywacji biomasy, uzyskiwanej z łupin orzechów kokosowych. Natomiast drugim ze stosowanych węgli aktywnych był węgiel aktywny Chem WD-extra z firmy *Chempur*. Węgiel ten jest typowym węglem stosowanym w laboratoriach badawczych, półprzemysłowych i przemysłowych. W celu lepszego zrozumienia właściwości adsorpcyjnych poszczególnych adsorbentów Doktorant przeprowadził ich dokładną analizę i charakteryzację, zarówno pod względem własności strukturalnych jak i składu elementarnego obydwu rodzajów węgla, używanych w trakcie badań. Analizy fizykochemiczne przeprowadzono w certyfikowanych laboratoriach zewnętrznych należącym do Wielkopolskiego Centrum Zaawansowanych Technologii działającego przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

W przedstawionych badaniach analizowano procesy adsorpcji trzech pierwiastków, tj. miedzi, niklu oraz kadmu. Roztwory tych metali przygotowywano, przez rozpuszczenie analitycznie czystych azotanów miedzi, niklu i kadmu w wodzie demineralizowanej. Stężenia metali w roztworach przed i po procesie sorpcji oznaczono z wykorzystaniem absorpcyjnego spektrometru atomowego. Doktorant nie podał w pracy granic wykrywalności (*IDL*) i oznaczalności (*IQL*) charakteryzujących stosowany aparat AAS. Brak jest również informacji czy podczas pomiarów prowadzono kontrolę jakości otrzymywanych wyników np. przez stosownie certyfikowanych materiałów odniesienia. Proszę o odniesienie się Doktoranta do tego zagadnienia.

Dla realizacji celów pracy Doktorant skonstruował aparaturę, pozwalającą na wytworzenie odpowiedniego pola elektrycznego, pozwalającego na modyfikację procesów adsorpcji bez konieczności ingerowania w skład czy też pozostałe parametry układów. W tym celu zbudował trzy różne generatory wysokiego napięcia, o różnych zakresach generowanych różnic potencjałów.

Uzyskane w trakcie badań wyniki eksperymentalne, były następnie analizowane przez Doktoranta pod kątem istotności statystycznej. Oprócz podstawowych parametrów statystycznych takich jak odchylenie standardowe czy wartość średnia, przeprowadzono również testy analizy istotności statystycznej w oparciu o metodę analizy wariancji ANOVA, wykorzystując w tym celu oprogramowanie Statistica firmy *Statsoft*.

W kolejnym rozdziale części badawczej pracy autor przedstawił wyniki przeprowadzanych badań dotyczących:

- ✓ parametrów strukturalnych węgla aktywnych stosowanych w trakcie badań,
- ✓ analizy składu chemicznego obu typów adsorbentów,
- ✓ namagnesowania próbek w zależności od natężenia przyłożonego pola zewnętrznego,
- ✓ magnetycznej zależności temperaturowej dla próbek węgla stosowanych w trakcie badań,
- ✓ analizy punktu ładunku zerowego PZC dla obu rodzajów węgla metodą pływu,
- ✓ skuteczności procesów adsorpcji w poszczególnych układach badawczych wraz z dopasowaniem do uzyskanych wyników eksperymentalnych poszczególnych modeli izoterm adsorpcji.

Analizując dane dotycząc stężeń metali ciężkich jednocześnie nie mając wyników dotyczących granic wykrywalności (*MDL*) i oznaczalności (*MQL*) metody analitycznej AAS sugeruję Doktorantowi ograniczenie cyfr znaczących w przedstawionych wynikach np. na

Rys. 19 i 20 oraz w tabeli 6. Widoczna jest również rozbieżność w dokładności wyników przedstawionych na rysunkach 21-26 i w tabelach 7 i 8.

Analiza danych zawartych w tabelach 7 i 8 pozwala zauważyć wyraźne różnice pomiędzy stosowanymi rodzajami węgla aktywnego. Przede wszystkim współczynniki korelacji liniowej R^2 dla niemalże wszystkich modeli oraz analizowanych metali były zdecydowanie wyższe dla węgla Activesorb. W celu oceny względnego zróżnicowania rozkładu wyników oznaczeń stężeń metali ciężkich zaadsorbowanych na wybranych węglach aktywnych sugerowałabym wyznaczenie współczynników zmienności CV dla poszczególnych pierwiastków i ich mieszaniny.

Kluczowym etapem badań, było ustalenie jaki wpływ na zachowanie się układów będzie miało przyłożenie do nich dodatkowego, silnego zewnętrznego pola elektrycznego, generowanego przy pomocy różnego rodzaju generatorów wysokiego napięcia. Ze względu na brak wpływu pola elektrycznego na analizowane procesy adsorpcji metali, w przypadku korzystania z klasycznych reaktorów okresowych, Doktorant powtórzył pomiary, z użyciem reaktorów ciągłych. W tym celu, węgle aktywne Activesorb oraz Chem WD-extra użyte zostały jako wypełnienie kolumny, stanowiącej reaktor o przepływie grawitacyjnym.

Główną część przeprowadzanych badań stanowiły, modyfikacje przy pomocy silnego, stałego pola magnetycznego, ponieważ dla tego rodzaju modyfikacji, obserwowany wzrost skuteczności procesu adsorpcji był zdecydowanie najwyższy. W celu dokonania dodatkowych analiz pomocniczych wykonano zdjęcia SEM obu rodzajów adsorbentów zarówno przed jak i po procesie adsorpcji, w celu porównania ewentualnych różnic związanych z obecnością zewnętrznego pola magnetycznego.

Część eksperymentalna pracy zawierająca dane z przeprowadzonych badań została zakończona bardzo wartościową analizą statystycznej istotności uzyskanych wyników. W mojej opinii ta część pracy byłaby bardziej czytelna gdyby po każdym z podrozdziałów rozdziału *Wyniki* Autor dokonał podsumowania najważniejszych informacji oraz podkreślił swoje nowatorskie rozwiązania w zakresie przedmiotu badań.

Ostatnie merytoryczne rozdziały *Części eksperymentalnej* pracy to Wnioski i Podsumowanie. Doktorant przedstawił wnioski sformułowane na podstawie przeglądu literatury oraz przeprowadzonych badań własnych. Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorant potwierdził hipotezę naukową, przedstawioną w punkcie drugim rozprawy, udowadniając, że przez zastosowanie silnego zewnętrznego pola magnetycznego możliwe jest znaczące zwiększenie skuteczności procesów adsorpcji wybranych metali. Ponadto, uzyskane

wyniki potwierdzają, że adsorbenty dla których wspomniane modyfikacje mogą być możliwe muszą wykazywać się właściwościami ferromagnetycznymi.

Za najistotniejsze elementy naukowe i praktyczne pracy uważam wykazanie, że:

1. Istnieje istotny statystycznie wpływ pola magnetycznego na skuteczność procesów adsorpcji na ferromagnetycznym węglu Chem WD-extra.
2. Wpływ modyfikacji przy pomocy pola magnetycznego zależy odwrotnie proporcjonalnie od stężenia początkowego i równowagowego metali w roztworze.
3. Pole magnetyczne wpływa nie tylko na zmierzone skuteczności procesów adsorpcji lecz również na wybrane parametry modeli teoretycznych opisujących badane procesy, takie jak parametry izoterm adsorpcji, parametry kinetyczne czy też termodynamiczne układów.
4. Adsorpcja z mieszaniny wieloskładnikowej może być skutecznie modyfikowana polem magnetycznym.

5. Podsumowanie i wniosek końcowy

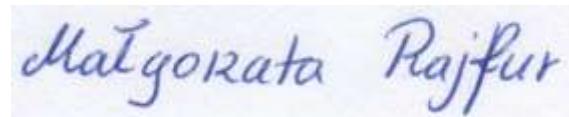
Pracę doktorską Pana Mgr inż. Krzysztofa RAJCZYKOWSKIEGO oceniam bardzo pozytywnie. Tematyka jest aktualna i ma duży potencjał aplikacyjny. Praca jest starannie przygotowana pod względem redakcyjnym chociaż są drobne błędy edycyjne i merytoryczne. Doktorant wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań i interpretacji wyników. Rezultaty przeprowadzonych badań w sposób znaczący poszerzają wiedzę dotyczącą wpływu zewnętrznego pola elektromagnetycznego na procesy adsorpcji metali ciężkich na powierzchni węgla aktywnego. Na uwagę zasługuje również bogaty dorobek naukowy Doktoranta (11 artykułów w czasopismach naukowych, w tym 4 publikacje widoczne w bazie Web of Science, 4 rozdziały w monografiach, udział w licznych konferencjach oraz grantach naukowych).

Uwagi merytoryczne zawarte w recenzji mają jedynie charakter wskazówek, które pozwoliłyby na podniesienie jakości ocenianej pracy i nie wpływają w zasadniczy sposób na moją pozytywną ocenę omawianej rozprawy doktorskiej.

W moim przekonaniu, przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Krzysztofa Rajczykowskiego pt. „Wpływ zewnętrznego pola elektromagnetycznego na procesy adsorpcji niklu, kadmu oraz miedzi na powierzchni węgla aktywnego”, wykonana

pod opieką naukową promotora dr hab. inż. Krzysztofa Loski spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim określonym w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Uwzględniając powyższe, wnioskuję o przyjęcie recenzowanej rozprawy przez Radę Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej i dopuszczenie jej autora do publicznej obrony.

A handwritten signature in blue ink that reads "Małgorzata Rajfur". The signature is written in a cursive style on a light blue background.

Opole, 01.10.2019 roku

Dr hab. Małgorzata Rajfur, prof. UO